

ISSN 1561-8323 (print)

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ
TECHNICAL SCIENCES

УДК 620.22:678.6

Поступило в редакцию 10.05.2017
Received 10.05.2017**Член-корреспондент С. С. Песецкий¹, С. С. Строгонова², В. Н. Коваль¹, В. В. Шевченко¹**¹*Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого
Национальной академии наук Беларуси, Гомель, Республика Беларусь*²*ОАО «Могилевхимволокно», Могилев, Республика Беларусь***АМОРФИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА
В СМЕСЯХ С ПЭТ-Г, СОДЕРЖАЩИХ УДЛИНИТЕЛЬ ЦЕПИ**

Аннотация. Исследованы особенности структуры релаксационных, механических и реологических свойств смесей кристаллизующегося ПЭТ и аморфного ПЭТ-Г, содержащих 0,9 мас. % диизоцианатного удлинителя цепи (УЦ). Анализируемые материалы получены смешением в расплаве в двухшнековом реакторе-смесителе с односторонним вращением шнеков. Показано, что при концентрации ПЭТ-Г в смеси ≥ 70 мас. % кристаллизация ПЭТ при добавлении УЦ полностью подавляется. По данным релаксационной спектроскопии ПЭТ и ПЭТ-Г совместимы при их смешении в расплаве.

Ключевые слова: полиэтилентерeftалат, смесь полиэфиров, удлинитель цепи

Для цитирования: Аморфизация полиэтилентерeftалата в смесях с ПЭТ-Г, содержащих удлинитель цепи / С. С. Песецкий [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 5. – С. 121–128.

Corresponding Member Stepan S. Pesetskii¹, Sniezhana S. Strogonova², Vasily N. Koval¹, Vera V. Shevchenko¹¹*V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Gomel, Republic of Belarus*²*Mogilevkhimvolokno Open Joint-stock Company, Mogilev, Republic of Belarus***AMORPHIZATION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE IN BLENDS
WITH PET-G CONTAINING A CHAIN EXTENDER**

Abstract. The present article studies the structural features of relaxation, mechanical and rheological properties of blends of crystallizing PET and amorphous PET-G containing 0.9 wt. % of a diisocyanate chain extender (CE). The analyzed materials were obtained by melt mixing in a twin-screw reactor-mixer with one-sided rotation of screws. It was shown that at a concentration of PET-G in a blend of ≥ 70 wt. % by weight, the crystallization of PET added with CE is completely suppressed. According to relaxation spectrometry, PET and PET-G are compatible when they are mixed in melt.

Keywords: polyethylene terephthalate, polyesters blend, chain extender

For citation: Pesetskii S. S., Strogonova S. S., Koval V. N., Shevchenko V. V. Amorphization of polyethylene terephthalate in blends with PET-G containing a chain extender. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2017, vol. 61, no. 5, pp. 121–128 (in Russian).

Введение. В последние десятилетия полиэтилентерeftалат (ПЭТ) рассматривается как один из важнейших технических полимеров благодаря постоянному и быстрому росту объемов его потребления [1]. Основными областями применения ПЭТ являются волокна, пленки, тонкостенные контейнеры и другая тара для упаковки, разнообразные композиты технического назначения, в том числе получаемые с использованием промышленных полиэфирных отходов [1].

Благодаря низкому водопоглощению, высокой стабильности размеров при переменной влажности, механической прочности и атмосферостойкости ПЭТ потенциально мог бы использоваться для получения светопрозрачных листовых материалов, альтернативных таковым из поликарбоната, акриловых полимеров, ненасыщенных полиэфирных смол и др. Недостатком ПЭТ, ограничивающим его применение в технологии листовых материалов, является способность к кристаллизации, ухудшающая деформационные и особенно светотехнические характеристики листов.

Сравнительно недавно на рынке полимерных материалов появился новый полиэфир –полиэтилентерефталатгликоль (ПЭТ-Г), представляющий собой сополимер терефталевой кислоты и этиленгликоля, в котором часть этиленгликоля заменена на циклогександиметанол-1,4 [2; 3]. В отличие от традиционных модификаций ПЭТ, сополимер типа ПЭТ-Г не обладает регулярностью структуры и относится к числу чрезвычайно трудно кристаллизующихся или вообще не способных к кристаллизации полиэфиров [4]. Вследствие этого данный материал может использоваться для изготовления сравнительно толстостенных листовых или блочных материалов с высокой светопрозрачностью. Его практическое применение сдерживается относительно высокой стоимостью, превышающей стоимость традиционных модификаций ПЭТ.

Учитывая близость химической структуры макромолекул ПЭТ и ПЭТ-Г, можно ожидать, что при их смешении в расплаве могут быть получены смесевые композиты, в которых будет ограничена молекулярная подвижность ПЭТ и затруднена его кристаллизация. Известно также, что сильное ограничение молекулярной подвижности в ПЭТ и замедление кристаллизации достигается при введении в его состав небольших добавок изоцианатных удлинителей цепи (УЦ) [1; 5; 6].

В связи с изложенным, представляло интерес изучить влияние добавок ПЭТ-Г и УЦ на кристаллизруемость ПЭТ и оценить перспективы применения смесевых композитов ПЭТ/ПЭТ-Г для получения конкурентоспособных материалов технического назначения.

Цель работы – изучение влияния добавок ПЭТ-Г и диизоцианатного УЦ на кристаллизруемость ПЭТ, а также комплекс реологических, релаксационных и механических характеристик смесевых материалов.

Материалы и методы исследования. В экспериментах использовали сравнительно медленно кристаллизующийся ПЭТ марки 8200, произведенный ОАО «Могилевхимволокно» (ТУ 6-06-С199–86, характеристическая вязкость в дихлоруксусной кислоте $[\eta] = 0,82$ дл/г, концентрация концевых карбоксильных групп 50,4 ммоль/кг, температура плавления $T_{пл} = 255$ °С, температура кристаллизации $T_{кр} = 187$ °С, температура стеклования $T_g = 82$ °С), а также гранулят аморфного ПЭТ-Г, промышленно выпускаемый фирмой SK Chemicals (Ю. Корея), имеющий плотность 1,27 г/см³, водопоглощение за 24 ч при 23 °С равное 0,13 %, $T_g = 84$ °С.

УЦ служил жидкофазный диизоцианатный продукт марки МГТ-Ж (ТУ ВУ 400084698.265–2014), содержащий в своем составе полиизоцианат, представляющий собой полимерный МДИ – смесь дифенилметан-4,4'-диизоцианата с его изомерами и гомологами; соотношение чистого и полимерного МДИ около 50 % (здесь и далее концентрация выражена в мас. %). Кроме того, в состав МГТ-Ж входил смесевой стабилизатор термоокислительной деструкции насыщенных полиэфиров марки В-561 производства фирмы BASF, ФРГ (смесь термостабилизатора Irgafos 168 и антиоксиданта Irganox 1010 при их массовом соотношении 4 : 1).

Т а б л и ц а 1. Составы исследуемых материалов

Table 1. Test material compositions

Обозначение состава материала Material composition designation	Компоненты, % Components, %			
	ПЭТ PET	ПЭТ-Г PET-G	УЦ CE	В-561
I	99,7	–	–	0,3
II	98,8	–	0,9	0,3
III	–	99,7	–	0,3
IV	–	98,8	0,9	0,3
V	49,7	50	–	0,3
VI	29,7	70	–	0,3
VII	19,7	80	–	0,3
VIII	14,7	85	–	0,3
IX	48,8	50	0,9	0,3
X	28,8	70	0,9	0,3
XI	18,8	80	0,9	0,3
XII	13,8	85	0,9	0,3

Получение материалов и экспериментальных образцов. Технология компаундирования материалов состояла в следующем. Вначале приготавливали механическую смесь предварительно высушенных в вакууме до остаточной влажности не более 0,05 % гранулятов полиэфирных компонентов. Затем, в зависимости от состава (табл. 1), в нее вводили жидкофазный УЦ и тщательно перемешивали компоненты в высокоскоростном двухлопастном смесителе. Далее полученную смесь подвергали компаундированию на экструзионно-грануляционной линии на базе двухшнекового экструдера TSSK-35/40 с односторонним вращением шнеков (производство КНР, диаметр шнеков 35 мм, $L/D = 40$, 10 секций материального цилиндра с независимым нагревом и точным поддержанием температуры в отдельных секциях).

В серии выполненных экспериментов температурные режимы работы материального цилиндра экструдера при компаундировании материалов были идентичными (температура в основных смесительных секциях 4–8 материального цилиндра была постоянной и составляла 270 °С). Частота вращения шнеков составляла 350 об/мин. Длительность пребывания полимерного расплава в материальном цилиндре при этом была равной $\approx 0,5$ мин.

После прохождения материального цилиндра экструдера расплав выдавливался из него через фильеру в виде четырех стренг, которые подвергались водяному охлаждению и гранулированию. Далее полученный гранулят высушивали в вакууме до остаточной влажности $\leq 0,05$ % и использовали для анализа показателя текучести (ПТР), а также вязкости расплава и получения экспериментальных образцов литьем под давлением на термопластавтомате EN-30 (производство Тайвань, объем впрыска 30 см³). Температура литья составляла 265 °С.

Показатели механических свойств определяли при испытаниях методами растяжения и ударного нагружения. Экспериментальные образцы представляли собой лопатки (тип 2 – размер рабочей части 50 × 10 × 4 мм) – для испытаний методом растяжения (ГОСТ 11262–80), а также бруски размером 80 × 10 × 4 мм – для структурных исследований. Испытания при растяжении проводили на машине Instron 5657 (Великобритания).

Реологическое поведение расплавов анализируемых материалов оценивали по значениям ПТР (ГОСТ 11645) и вязкости (η), определяемым на приборе 5MPCA фирмы RAY-RAN TEST EQUIPMENT Ltd (Великобритания), главным образом (кроме чистого ПЭТ-Г), при температуре 275 °С и нагрузке 21,6 Н (диаметр капилляра 2,095 мм, длительность выдержки расплава в плавленном цилиндре прибора 4 мин).

Исследования методом релаксационной спектроскопии (РС) проводили с использованием образцов в виде пластин размером 50 × 4 × 1 мм. Их изготавливали на лабораторной литьевой машине поршневого типа с объемом впрыска 5 см³ при температуре расплава 265 °С и температуре формующих элементов формы равной 40 °С. Динамические механические (релаксационные) свойства материалов изучали на основании анализа температурных зависимостей тангенса угла механических потерь ($\text{tg}\delta$) и динамического модуля сдвига (G') образцов. Испытания проводили при использовании обратного крутильного маятника конструкции ИММС НАН Беларуси при частоте 1 Гц; точность измерений температуры составляла $\pm 0,1$ °С, $\text{tg}\delta \pm 3$ %, $G' \pm 1$ % [7].

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) использовали для анализа кристаллической структуры (переходов плавление–кристаллизация). В качестве пробы использовали центральные слои средней части выше упомянутых брусков. Исследования выполняли на приборе Diamond DSC (фирма Perkin Elmer, США) при навеске ≈ 7 мг, скоростях нагрева и охлаждения в токе азота 15 °С/мин.

Результаты и их обсуждение. *Кристаллизруемость материалов по данным ДСК.* Как видно из данных табл. 2 (состав I), ПЭТ подвержен холодной кристаллизации (кристаллизации в твердом состоянии) при нагреве образца в измерительной ячейке калориметра. Значение его $T_{\text{х кр}} = 128$ °С. Кристаллизация из расплава в условиях эксперимента (скорость охлаждения 15 °С/мин) с максимальной скоростью протекает при $T_{\text{кр}} = 194,1$ °С. Степень кристалличности (α) при этом составляет 15,6 %. Введение в ПЭТ добавки диизоцианатного УЦ замедляет кристаллизационные процессы в полиэфире: значения $T_{\text{х кр}}$ повышаются до 131,1 °С, а $T_{\text{кр}}$ снижается до 188,7 °С, почти в два раза уменьшается степень кристалличности ($\alpha = 8,4$ %). Наличие кристаллической фазы в ПЭТ-Г методом ДСК вообще не фиксируется (табл. 2, составы III, IV).

Т а б л и ц а 2. Значения параметров, характеризующих плавление и кристаллизацию полиэфиров по данным ДСК
 Table 2. Values of the parameters of melting and crystallization of polyesters according to differential scanning calorimetry data

Обозначение состава согласно табл. 1 Material composition designation as in Table 1	Холодная кристаллизация Cold crystallization		Плавление Melting		Кристаллизация из расплава Melt crystallization		Степень кристалличности, α , % Crystallinity degree, α , %
	$T_{\text{х кр}}$, °C	$\Delta H_{\text{х кр}}$, Дж/г	$T_{\text{пл}}$, °C	$\Delta H_{\text{пл}}$, Дж/г	$T_{\text{кр}}$, °C	$\Delta H_{\text{кр}}$, Дж/г	
I	128,0	21,4	247,2	43,2	194,1	38,9	15,56
II	131,1	21,6	246,6	33,3	183,7	28,1	8,35
III	–	–	–	–	–	–	–
IV	–	–	–	–	–	–	–
V	145,4	18,7	237,4	21,3	–	–	1,86
VI	–	–	223,7	–	–	–	–
VII	–	–	220,6	–	–	–	–
VIII	–	–	222,9	–	–	–	–
IX	–	–	218,2	2,3	–	–	–
X	–	–	–	–	–	–	–
XI	–	–	–	–	–	–	–
XII	–	–	–	–	–	–	–

В смеси ПЭТ/ПЭТ-Г с двойной фазовой непрерывностью (табл. 2, составы V, IX с примерно равными концентрациями ПЭТ и ПЭТ-Г) ПЭТ частично закристаллизован, причем его холодная кристаллизация в составе V без УЦ фиксируется при $T = 145$ °C, что на 17,4 °C превышает такую для исходного полиэфира. При введении УЦ (табл. 2, состав IX) холодная кристаллизация не происходит, а теплота плавления $\Delta H_{\text{пл}}$ снижается примерно в 10 раз, что является следствием резкого замедления кристаллизации ПЭТ в смесях с ПЭТ-Г, содержащих УЦ.

Важно также отметить, что в смесях с двойной фазовой непрерывностью наблюдается снижение значений $T_{\text{пл}}$ ПЭТ по сравнению с исходным полиэфиром. При этом в смесях, содержащих УЦ (табл. 2, состав IX), это снижение намного существеннее, чем без него (табл. 2, состав V) и составляет 29 °C. Данный факт может быть следствием пластифицирующего влияния аморфного ПЭТ-Г на ПЭТ.

В бинарных смесях ПЭТ/ПЭТ-Г с превалированием фазы ПЭТ-Г (табл. 2, составы VI–VIII) кристаллизация ПЭТ резко замедляется, хотя слабо выраженный пик плавления полиэфира при ≈ 220 – 230 °C проявляется вплоть до [ПЭТ-Г] = 85 % (состав VIII, рис. 1).

Введение добавки УЦ в смеси ПЭТ/ПЭТ-Г приводит к полному подавлению кристаллизации ПЭТ при [ПЭТ-Г] ≥ 70 % (табл. 2). При [ПЭТ-Г] = 70 % в присутствии добавки УЦ ПЭТ в смеси

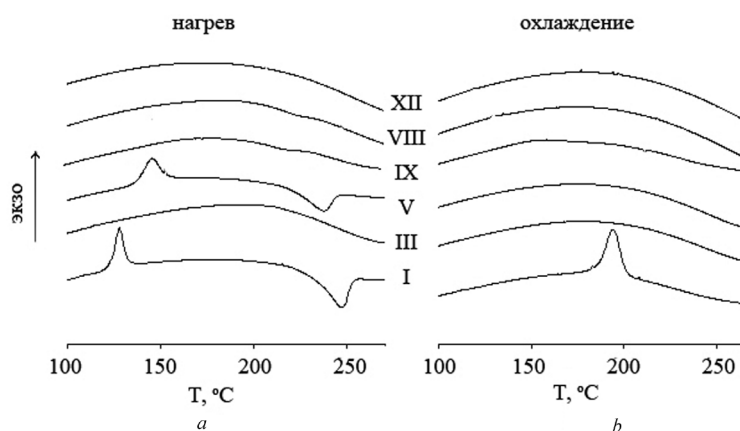


Рис. 1. Кривые ДСК полиэфирных материалов при нагреве (a) и охлаждении (b) образцов; обозначения кривых здесь и на рис. 2 – составы в соответствии с табл. 1

Fig. 1. Curves for differential scanning calorimetry of polyester materials at sample heating (a) and cooling (b); the curves here and in Fig. 2 stand for the compositions as in Table 1

также практически полностью аморфизирован (табл. 2, состав X). Таким образом, при введении добавки УЦ в смеси ПЭТ/ПЭТ-Г при концентрации ПЭТ-Г ≥ 70 % по данным ДСК наблюдается практически полная аморфизация кристаллизующегося ПЭТ.

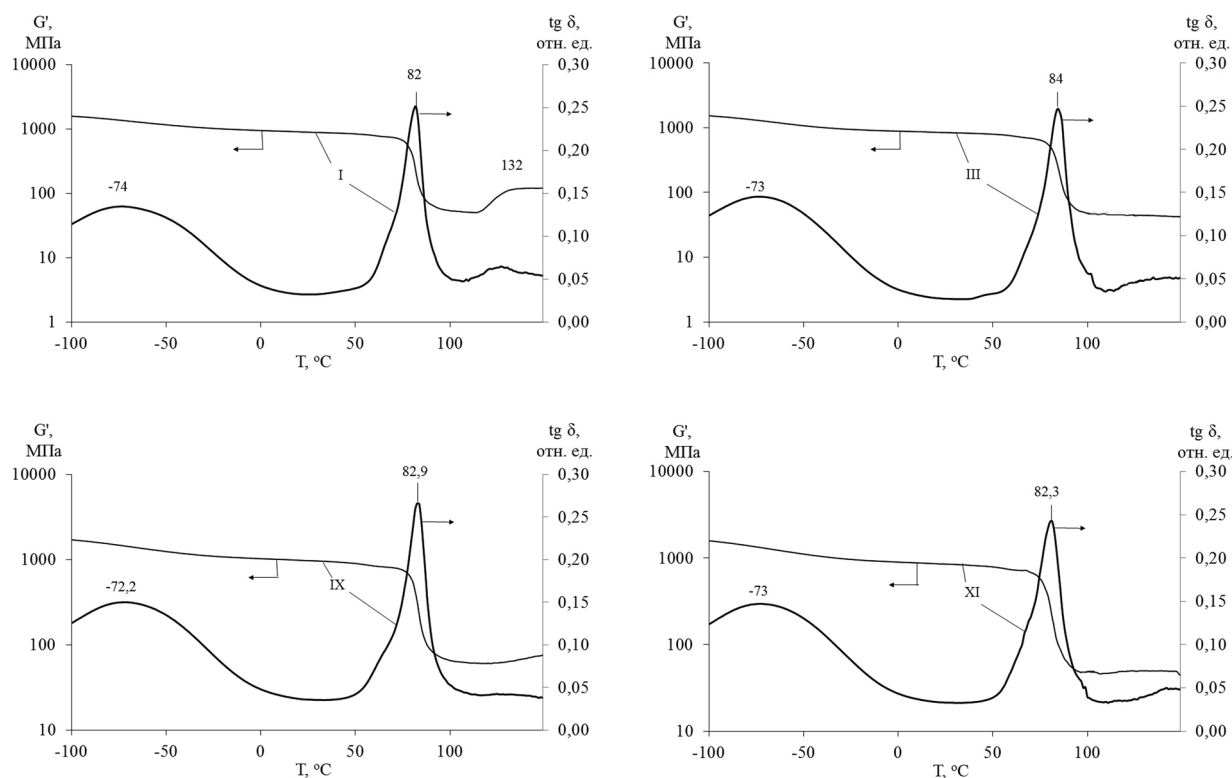
Анализ материалов методом релаксационной спектроскопии. Значения параметров, характеризующих релаксационные (динамические механические) свойства полиэфирных материалов, приведены в табл. 3, а типичные температурные зависимости тангенса угла механических потерь ($\text{tg} \delta$) и динамического модуля сдвига (G') – на рис. 2.

Таблица 3. Релаксационные характеристики полиэфирных материалов

Table 3. Relaxation characteristics of polyester materials

Обозначение состава согласно табл. 1 Material composition designation as in Table 1	T_{β} , °C	T_{α} , °C	$T_{\text{х кр}}$, °C	G'_{-60} , МПа	G'_{20} , МПа	G'_{110} , МПа	G'_{160} , МПа
I	-74,0	82,0	132	1240	955	52	120
II	-73,0	83,6	132	1425	1065	57	125
III	-73,0	84,0	–	1165	850	50	41
IV	-73,5	86,6	–	1125	820	58	55
V	-73,0	83,5	153	1300	970	53	79
VI	-73,4	83,4	–	1223	904	46	55
VII	-73,1	82,3	–	1160	835	44	46
VIII	-72,0	82,7	–	1188	875	49	35
IX	-72,2	82,9	–	1320	975	61	78
X	-73,4	84,6	–	1140	832	49	60
XI	-73,0	82,3	–	1197	859	47	46
XII	-72,5	84,9	–	1157	823	44	51

Как видно из рис. 2 (кривые I), на температурной зависимости $\text{tg} \delta$ ПЭТ имеется три выраженных пика с максимумами при $T_{\beta} = -74$ °C (β -процесс релаксации, характеризующий замораживание подвижности в фениленовых C_6H_4 фрагментах мономерных звеньев макромолекул полиэфи-

Рис. 2. Температурные зависимости $\text{tg} \delta$ и G' полиэфирных материаловFig. 2. Temperature dependences of $\text{tg} \delta$ and G' of polyester materials

лентерефталата) [8]; $T_c = 82\text{ }^\circ\text{C}$ – пик стеклования (замораживание сегментальной подвижности); $T_{x\text{ кр}} = 128\text{ }^\circ\text{C}$, пик, возникающий вследствие протекания процесса холодной кристаллизации в полиэфире [7]. Соответственно на температурной зависимости G' возникают перегибы вследствие снижения данного показателя при размораживании подвижности или его некоторый рост при кристаллизации макромолекул в области $T_{x\text{ кр}}$.

Температурные зависимости показателей динамических механических свойств ПЭТ-Г (рис. 2, кривые III) в целом аналогичны таковым для ПЭТ за исключением того, что $T_{c\text{ ПЭТ-Г}} = 84\text{ }^\circ\text{C}$, что на $2\text{ }^\circ\text{C}$ превышает таковую для ПЭТ и отсутствуют признаки холодной кристаллизации материала.

Введение добавки УЦ в полиэфиры не изменяет характер релаксационных спектров. Для обоих полиэфиров при этом происходит прирост (на $1,6\text{--}2,6\text{ }^\circ\text{C}$) значений T_c (табл. 3, составы II и IV), что может быть следствием ограничения сегментальной подвижности из-за интенсификации межмолекулярных взаимодействий в присутствии диизоцианата. В результате этого, видимо, наблюдается также замедление холодной кристаллизации ПЭТ ($T_{x\text{ кр}}$ на $6\text{ }^\circ\text{C}$ смещается в область высоких температур).

Смеси ПЭТ/ПЭТ-Г независимо от наличия или отсутствия в их составе УЦ имеют единые T_c и T_g , что свидетельствует о совместимости (возможно термодинамической) компонентов (табл. 3, рис. 2, кривые IX, XI). Значения T_g смесей близки к таковым для индивидуальных компонентов, а T_c находятся в промежутке между температурами стеклования отдельных компонентов, приближаясь к значениям $T_{c\text{ ПЭТ-Г}}$ по мере увеличения [ПЭТ-Г] в смеси.

В отличие от ДСК методом РС холодная кристаллизация ПЭТ в бинарных смесях фиксируется вплоть до концентрации [ПЭТ-Г] = 80 %. Причиной этого является тот факт, что толщина образца, используемого для анализа методом РС, составляет 1 мм, что обеспечивает быстрое охлаждение расплава полиэфира в форме и пониженную кристалличность. В экспериментах с использованием метода ДСК препарирование навесок для анализа осуществлялось из центральной части брусков толщиной 4 мм. Вследствие этого в образцах для ДСК анализа полиэфир был закристаллизован в большей степени.

При введении УЦ в состав смесей ПЭТ/ПЭТ-Г подавление холодной кристаллизации ПЭТ происходит при [ПЭТ-Г] = 70 % (табл. 3).

Таким образом, из данных РС, как и при анализе методом ДСК, следует, что добавки диизоцианатного УЦ способствуют замедлению кристаллизационных процессов в полиэфирных смесях и позволяют получить аморфизированный ПЭТ при [ПЭТ-Г] $\geq 70\text{ }^\circ\text{C}$.

Определенный интерес представляет анализ влияния добавок УЦ на значения G' при разных температурах, как для индивидуальных полиэфиров, так и для их смесей с различной фазовой структурой. В частности, в табл. 2 приведены значения G' при температурах ниже T_c полиэфиров – $T = -60\text{ }^\circ\text{C}$ (G'_{-60}), $20\text{ }^\circ\text{C}$ (G'_{20}) и выше T_c – при $T = 110\text{ }^\circ\text{C}$ (G'_{110} – до протекания процесса холодной кристаллизации ПЭТ), $160\text{ }^\circ\text{C}$ (G'_{160} – после протекания холодной кристаллизации в образце). Из табл. 2 видно, что введение УЦ в кристаллизующийся ПЭТ приводит к повышению значений G' независимо от температуры испытаний. Для аморфного ПЭТ-Г эффект упрочнения наблюдается лишь в диапазоне температур выше T_c , когда полимер находится в высокоэластическом состоянии. Следовательно, добавка диизоцианатного УЦ способствует интенсификации межмолекулярного взаимодействия в полиэфирах, в том числе за счет роста молекулярной массы и межмолекулярных реакций, приводящих к частичному сшиванию макромолекул разнородных полиэфиров [9].

В смесях с двойной фазовой непрерывностью (табл. 2, составы V, IX) эффекты упрочнения близки к таковым для чистого ПЭТ, хотя G'_{160} для смесового композита, не содержащего УЦ, несколько ниже, чем для бинарной смеси полиэфиров, что обуславливается более высокой кристалличностью ПЭТ после протекания его холодной кристаллизации. В смесях с преобладанием фазы ПЭТ-Г характер изменений G' при варьировании температуры примерно аналогичен таковому для данного исходного полиэфира как без добавок УЦ, так и при его наличии в полиэфире.

Механические и реологические свойства полиэфирных материалов. Как следует из табл. 4, ухудшение значений показателей важнейших механических свойств при смешении полиэфиров по сравнению с индивидуальными компонентами не происходит.

Т а б л и ц а 4. Показатели механических и реологических свойств полиэфирных материалов

Table 4. Indicators of mechanical and rheological properties of polyester materials

Обозначение состава согласно табл. 1 Material composition designation as in Table 1	σ_{TB} , МПа	σ_{TH} , МПа	ϵ_{TB} , %	ϵ_p , %	σ_{PH} , МПа	ПТР, г/10 мин	η , Па·с
I	55±3,1	23,9	14,4	120	55	35,3	302
II	56±3,0	24,8	14,4	413	167	12,2	872
III	51±2,8	26,9	14,8	82	39	9,5*	1117
IV	50±2,7	27,4	15,1	122	57	3,1*	3440
V	56±3,3	25,4	15,5	63	36	34,2	312
IX	58±3,4	30,6	15,3	90	54	12,1	884
XIII	52±3,0	24,7	15,6	73	41	35,4	301
XIV	60±3,2	29,4	15,0	326	124	12,4	860

Примечание: XIII – ПЭТ-24,7 %/ПЭТ-Г-75 %/В-561-0,3 %; XIV – ПЭТ-22,6 %/ПЭТ-Г-75 %/УЦ-0,9 %/В-561-0,3 %; $\sigma_{PH} = \sigma_p(1 + \epsilon_p / 100)$; * – ПТР определен при $T = 250$ °C и $P = 21,6$ Н.

Note: XIII – PET-24.7 %/PET-G-75 %/B-561-0.3 %; XIV – PET-22.6 %/PET-G-75 %/CE-0.9 %/B-561-0.3 %; $\sigma_{PH} = \sigma_p(1 + \epsilon_p / 100)$; * – MFI is determined at $T = 250$ °C and $P = 21.6$ Н.

Напротив, по сравнению, по крайней мере с ПЭТ-Г, смеси независимо от их фазовой структуры обладают повышенными значениями верхнего предела текучести (σ_{TB}), определяющего предельные эксплуатационные нагрузки при растяжении. Характерно также, что независимо от типа полиэфирного материала при введении в его состав УЦ существенно повышается деформационная способность, характеризуемая значением ϵ_p , что предопределяет резкое повышение истинной прочности (σ_{PH}) материалов при растяжении. Деформационное поведение исходных полиэфиров и их смесей до момента начала образования шейки примерно одинаково, что подтверждается близкими значениями ϵ_{TB} , характеризующего величину относительной деформации при достижении верхнего предела текучести (табл. 4).

Добавка УЦ, вводимая в полиэфирные материалы в количестве 0,9 %, оказывает сильное влияние на текучесть (вязкость) расплава, снижая значения ПТР примерно в 3 раза. Причинами этого являются повышение молекулярной массы за счет реакций удлинения цепи, а также образование межмолекулярных сшивок при взаимодействии макромолекул, в том числе разнородных полиэфиров с УЦ. Вследствие повышенной вязкости расплава смесей ПЭТ/ПЭТ-Г/УЦ они обладают улучшенной технологичностью при переработке по экструзионным технологиям и, в частности, при производстве листовых материалов.

Таким образом, в смесях ПЭТ/ПЭТ-Г, содержащих изоцианатный удлинитель цепи, может происходить полное подавление кристаллизации ПЭТ. Концентрация ПЭТ-Г при этом должна быть не менее 70 %. Полученные смесевые материалы обладают комплексом улучшенных по сравнению с ПЭТ-Г технико-экономических показателей и повышенной вязкостью расплава, что предопределяет их высокую технологичность при переработке по экструзионным технологиям.

Список использованных источников

1. Pesetskii, S. S. Reactive compatibilization in technology of poly(alkylene terephthalate)-based composites: polyester blends, short fiber-filled materials, and nanocomposites / S. S. Pesetskii, V. V. Shevchenko, V. V. Dubrovsky // Multifunctionality of polymer Composites / ed. K. Friedrich, U. Breuer. Oxford: Elsevier, 2015. – Ch. 9. – P. 302–337. doi: org/10.1016/B978-0-323-26434-1.00009-X
2. Turner, S. R. Amorphous and crystalline polyesters based on 1,4-cyclohexanedimethanol / S. R. Turner, R. W. Seymour, J. R. Dombroski // Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters / ed. J. Scheirsand, T. E. Long. – John Wiley & Sons, Ltd., 2003. – P. 267–292. doi: org/10.1002/0470090685.ch7
3. Schiraldi, D. A. New poly(ethylene terephthalate) copolymers / D. A. Schiraldi // Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters / ed. J. Scheirsand, T. E. Long. – John Wiley & Sons, Ltd., 2003. – P. 245–265. doi: org/10.1002/0470090685.ch6
4. Синтез и свойства аморфного светопрозрачного с-ПЭТ / Н. В. Шевлик [и др.] // Полимерные материалы и технологии. – 2016. – Т. 2, № 3. – С. 35–46.

5. Особенности структуры и свойств полиэтилентерефталата, содержащего добавки углеродных нанонаполнителей и удлинителя цепи / С. С. Песецкий [и др.] // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2010. – Т. 54, № 6. – С. 105–110.
6. Agabekov, V. Effect of nanodisperse carbon filler and isocyanate chain extender on structure and properties of poly(ethyleneterephthalate) / V. Agabekov, V. Golubovich, S. Pesetskii // Journal of Nanomaterials. – 2012. – Vol. 2012. – Article ID 870307. – P. 1–7. doi.org/10.1155/2012/870307
7. Песецкий, С. С. Холодная кристаллизация полиэтилентерефталата в смесях с полибутилентерефталатом, армированных стекловолокном / С. С. Песецкий, В. В. Дубровский, В. Н. Коваль // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2011. – Т. 55, № 4. – С. 106–112.
8. Бартев, Г. М. Релаксационные свойства полимеров / Г. М. Бартев, А. Б. Бартева. – М.: Химия, 1992. – 383 с.
9. Pesetskii, S. S. Effect of isocyanate chain extender on the structure and properties of the blends of poly(butyleneterephthalate) and thermoplastic polyester elastomer / S. S. Pesetskii, V. V. Shevchenko, V. N. Koval // Thermoplastics Composite Materials. – 2016. doi.org/10.1177/0892705716646419

References

1. Pesetskii S. S., Shevchenko V. V., Dubrovsky V. V. Ch. 9. Reactive compatibilization in technology of poly(alkylene terephthalate)-based composites: polyester blends, short fiber-filled materials, and nanomaterials. Friedrich K., Breuer U. (eds). *Multifunctionality of polymer Composites*. Oxford, Elsevier, 2015, pp. 302–337. doi.org/10.1016/B978-0-323-26434-1.00009-X
2. Turner S. R., Seymour R. W., Dombroski J. R. Amorphous and crystalline polyesters based on 1,4-cyclohexanedimethanol. Scheirsand J., Long T. E. (eds.). *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, John Wiley & Sons, Ltd., 2003, pp. 267–292. doi.org/10.1002/0470090685.ch7
3. Schiraldi D. A. New poly(ethylene terephthalate) copolymers. Scheirsand J., Long T. E. (ed.). *Modern Polyesters: Chemistry and Technology of Polyesters and Copolyesters*, John Wiley & Sons, Ltd., 2003, pp. 245–265. doi.org/10.1002/0470090685.ch6
4. Shevlik N. V., Stroganova S. S., Tychinskaya L. Yu., Koval V. N., Shcherbina L. A. Synthesis and properties of amorphous translucent c-PET. *Polimernye materialy i tekhnologii = Polymer materials and technologies*, 2016, vol. 2, no. 3, pp. 35–46 (in Russian).
5. Pesetskij S. S., Zhdanok A. S., Krauklis A. V., Bordanovich S. P., Buyakov I. F., Golubovich V. V. Specific features of the structure and properties of polyethyleneterephthalate containing added carbon nanofillers and chain extension. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2010, vol. 57, no. 6, pp. 105–110 (in Russian).
6. Agabekov V., Golubovich V., Pesetskii S. Effect of nanodisperse carbon fillers and isocyanate chain extender on structure and properties of poly(ethyleneterephthalate). *Journal of Nanomaterials*, 2012, vol. 2012, article ID 870307, pp. 1–7. doi.org/10.1155/2012/870307
7. Pesetskii S. S., Dubrovski V. V., Koval V. N. Cold crystallization of polyethyleneterephthalate mixed with polybutyleneterephthalate reinforced with glass fiber. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2011, vol. 55, no. 4, pp. 106–112 (in Russian).
8. Bartenev G. M., Barteneva A. B. *Relaxation properties of polymers*. Moscow, Chemistry Publ., 1992. 383 p. (in Russian).
9. Pesetskii S. S., Shevchenko V. V., Koval V. N. Effect of isocyanate chain extender on the structure and properties of the blends of poly(butyleneterephthalate) and thermoplastic polyester elastomer. *Thermoplastics Composite Materials*, 2016. doi.org/10.1177/0892705716646419

Информация об авторах

Песецкий Степан Степанович – член-корреспондент, д-р техн. наук, профессор, заведующий отделом. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: otdel5mpri@tut.by.

Строгонова Снежана Святославовна – ОАО «Могилёвхимволокно» (пр. Шмидта, 45, 212035, Могилёв, Республика Беларусь).

Коваль Василий Николаевич – канд. техн. наук, заведующий сектором. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: Koval_mpri@tut.by.

Шевченко Вера Владимировна – науч. сотрудник. Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАН Беларуси (ул. Кирова, 32а, 246050, Гомель, Республика Беларусь). E-mail: mpri.shevchenko@gmail.com.

Information about the authors

Pesetskii Stepan Stepanovich – Corresponding Member, D. Sc. (Engineering), Professor. Head of the Department. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32-a, Kirov Str., 246050, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: otdel5mpri@tut.by.

Stroganova Sniezhana Svyatoslavovna – Mogilevkhimvolokno Open Joint-stock Company (45, Shmidt Ave., 212035, Mogilev, Republic of Belarus).

Koval Vasily Nikolaevich – Ph. D. (Engineering), Head of the Sector. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32-a, Kirov Str., 246050, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: Koval_mpri@tut.by.

Shevchenko Vera Vladimirovna – Researcher. V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (32-a, Kirov Str., 246050, Gomel, Republic of Belarus). E-mail: mpri.shevchenko@gmail.com.